

PAT-NO: JP02003123981A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003123981 A  
TITLE: ORGANIC LIGHT EMITTING ELEMENT  
PUBN-DATE: April 25, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SAITO, AKITO	N/A
UENO, KAZUNORI	N/A
TANABE, HIROSHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CANON INC	N/A

APPL-NO: JP2001314802

APPL-DATE: October 12, 2001

INT-CL (IPC): H05B033/14, C09K011/06 , H05B033/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a red organic light emitting element having a light out of high luminance and long life with extremely high efficiency.

SOLUTION: This organic light emitting element comprises at least a pair of electrode consisting of the anode and the cathode and one or more layers containing organic compounds put between the electrodes. At least one of the layers containing organic compounds contains at least one of a thiadiazole represented by the following general formula [1] or benzobisazomethine complexes with various condensed diazole rings.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-123981

(P2003-123981A)

(43)公開日 平成15年4月25日(2003.4.25)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
	6 9 0		6 9 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願2001-314802(P2001-314802)

(22)出願日 平成13年10月12日(2001.10.12)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 齊藤 章人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 上野 和則

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

最終頁に続く

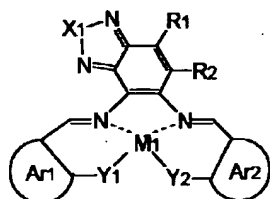
(54)【発明の名称】 有機発光素子

(57)【要約】

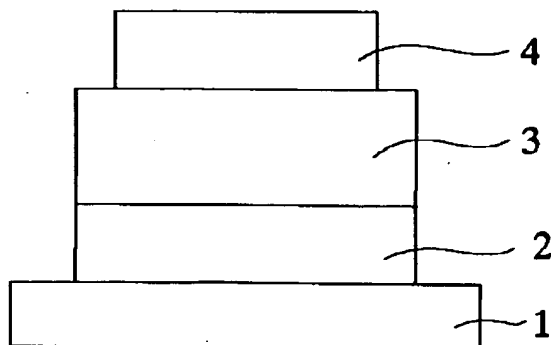
【課題】 極めて高効率で高輝度、高寿命の光出力を有する赤色有機発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が、下記一般式〔1〕で示されるチアジアゾールあるいは種々のジアゾール環が縮環したベンゾビスアゾメチン錯体を少なくとも一種類含有する有機発光素子。

【化1】



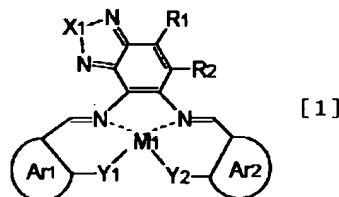
〔1〕



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が、下記一般式〔1〕で示されるチアジアゾールあるいは種々のジアゾール環が縮環したベンゾビスアゾメチン錯体を少なくとも一種類含有することを特徴とする有機発光素子。

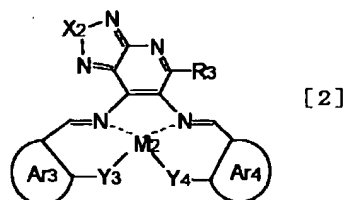
## 【化1】



(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ニトリル基、置換シリル基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアミノ基、置換あるいは無置換のアゾメチン基、置換あるいは無置換のカルボニル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のエーテル基、置換あるいは無置換の複素環基からなる群より選ばれた基である。Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。Y<sub>1</sub>およびY<sub>2</sub>は、酸素原子、イオウ原子、置換あるいは無置換のアミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。X<sub>1</sub>は、イオウ原子、スルホキッド、スルホン、酸素原子、セレン原子からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。M<sub>1</sub>は、Be、Ca、Mg、Sn等の典型元素、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Pd、Pt、Sr、Ti、V、Zn等の遷移金属元素を示す。)

【請求項2】 陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が、下記一般式〔2〕で示されるチアジアゾールあるいは種々のジアゾール環が縮環したベンゾビスアゾメチン錯体を少なくとも一種類含有することを特徴とする有機発光素子。

## 【化2】

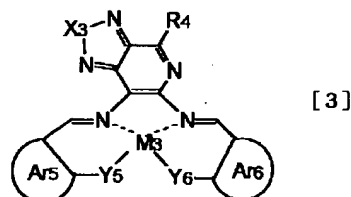


(式中、R<sub>3</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、

ニトリル基、置換シリル基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアミノ基、置換あるいは無置換のアゾメチン基、置換あるいは無置換のカルボニル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のエーテル基、置換あるいは無置換の複素環基からなる群より選ばれた基である。Ar<sub>3</sub>およびAr<sub>4</sub>は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。Y<sub>3</sub>およびY<sub>4</sub>は、酸素原子、イオウ原子、置換あるいは無置換のアミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。X<sub>2</sub>は、イオウ原子、スルホキッド、スルホン、酸素原子、セレン原子からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。M<sub>2</sub>は、Be、Ca、Mg、Sn等の典型元素、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Pd、Pt、Sr、Ti、V、Zn等の遷移金属元素を示す。)

【請求項3】 陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が、下記一般式〔3〕で示されるチアジアゾールあるいは種々のジアゾール環が縮環したベンゾビスアゾメチン錯体を少なくとも一種類含有することを特徴とする有機発光素子。

## 【化3】



(式中、R<sub>4</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ニトリル基、置換シリル基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアミノ基、置換あるいは無置換のアゾメチン基、置換あるいは無置換のカルボニル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のエーテル基、置換あるいは無置換の複素環基からなる群より選ばれた基である。Ar<sub>5</sub>およびAr<sub>6</sub>は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。Y<sub>5</sub>およびY<sub>6</sub>は、酸素原子、イオウ原子、置換あるいは無置換のアミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。X<sub>3</sub>は、イオウ原子、スルホキッド、スルホン、酸素原子、セレン原子からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。M<sub>3</sub>は、Be、C

a、Mg、Sn等の典型元素、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Pd、Pt、Sr、Ti、V、Zn等の遷移金属元素を示す。)

【請求項4】 前記一般式[1]～[3]中、 $X_1 \sim X_3$ がイオウ原子であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項5】 前記一般式[1]～[3]中、 $X_1 \sim X_3$ がスルホキシドであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項6】 前記一般式[1]～[3]中、 $X_1 \sim X_3$ がスルホンであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機発光素子に関し、詳しくは有機化合物を含む薄膜に電界を印加することにより光を放出する素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟持させて、各電極から電子およびホール(正孔)を注入することにより、蛍光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態にもどる際に放射される光を利用する素子である。

【0003】1987年コダック社の研究(Appl. Phys. Lett. 51, 913(1987))では、陽極にITO、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ用い、電子輸送材料および発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を用い、ホール輸送材料にトリフェニルアミン誘導体を用いた機能分離型2層構成の素子で、10V程度の印加電圧において1000cd/m<sup>2</sup>程度の発光が報告されている。関連の特許としては、米国特許4,539,507号、米国特許4,720,432、米国特許4,885,211号等が挙げられる。

【0004】また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている。例えば、米国特許5,151,629号、米国特許5,409,783号、米国特許5,382,477号、特開平2-247278号公報、特開平3-255190号公報、特開平5-202356号公報、特開平9-202878号公報、特開平9-227576号公報等に記載されている。

【0005】さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループ(Nature, 347, 539(1990))により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン(PPV)を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。共役系高分子を用いた有機発光素子の関連特許としては、米国特許5,247,190号、米国特許5,51

4,878号、米国特許5,672,678号、特開平4-145192号公報、特開平5-247460号公報等が挙げられる。

【0006】このように有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性を示唆している。

【0007】しかしながら、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が必要である。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気などによる劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。さらにはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合、色純度の良い青、緑、赤の発光が必要となるが、この問題に関してもまだ十分に解決されていない。

【0008】電子輸送層や発光層などに用いる蛍光性有機化合物として、複素環を有する化合物が数多く研究されている。例えば、ピロール化合物、チオフェン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、チアジアゾール化合物、イミダゾール化合物、ピラジン化合物などが挙げられる。これらの中で比較的多くの報告例があるオキサゾール化合物については、例えば、特開平5-214335号公報、特開平9-188876号公報、特開平11-345686号公報などが挙げられ、チアジアゾール化合物については、例えば特開平5-222361号公報などが、イミダゾール化合物については、例えば特開2000-95766号公報など、またピラジン化合物については、例えば米国特許第5077142号明細書、特開平8-73443号公報などが挙げられるが、十分に満足できる発光輝度や耐久性、発光波長を有する赤色有機発光素子は得られていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、極めて高効率で高輝度、高寿命の光出力を有する赤色有機発光素子を提供することを目的とする。

【0010】さらには、製造が容易でかつ比較的安価に作成可能な有機発光素子を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が特定の化合物を含有することにより、より高効率で高輝度の光出力を有する赤色有機発光素子を作成することが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

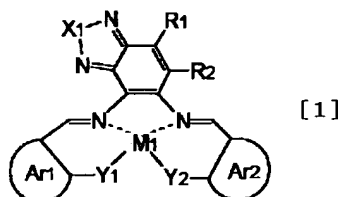
【0012】即ち、本発明の有機発光素子は、陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持さ

5

れた一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が、下記一般式〔1〕で示されるチアジアゾールあるいは種々のジアゾール環が縮環したベンゾビスアゾメチン錯体を少なくとも一種類含有することを特徴とする。

【0013】

【化4】



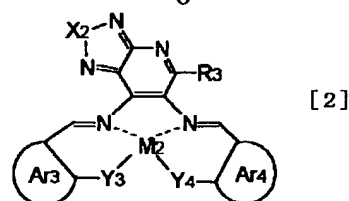
【0014】(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ニトリル基、置換シリル基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアミノ基、置換あるいは無置換のアゾメチン基、置換あるいは無置換のカルボニル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のエーテル基、置換あるいは無置換の複素環基からなる群より選ばれた基である。Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。Y<sub>1</sub>およびY<sub>2</sub>は、酸素原子、イオウ原子、置換あるいは無置換のアミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。X<sub>1</sub>は、イオウ原子、スルホキッド、スルホン、酸素原子、セレン原子からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。M<sub>1</sub>は、Be、Ca、Mg、Sn等の典型元素、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Pd、Pt、Sr、Ti、V、Zn等の遷移金属元素を示す。)

【0015】また、本発明の他の有機発光素子は、陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が、下記一般式〔2〕で示されるチアジアゾールあるいは種々のジアゾール環が縮環したベンゾビスアゾメチン錯体を少なくとも一種類含有することを特徴とする。

【0016】

【化5】

6

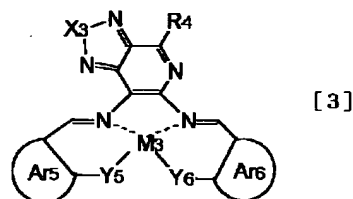


【0017】(式中、R<sub>3</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ニトリル基、置換シリル基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアミノ基、置換あるいは無置換のアゾメチン基、置換あるいは無置換のカルボニル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のエーテル基、置換あるいは無置換の複素環基からなる群より選ばれた基である。Ar<sub>3</sub>およびAr<sub>4</sub>は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。Y<sub>3</sub>およびY<sub>4</sub>は、酸素原子、イオウ原子、置換あるいは無置換のアミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。X<sub>2</sub>は、イオウ原子、スルホキッド、スルホン、酸素原子、セレン原子からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。M<sub>2</sub>は、Be、Ca、Mg、Sn等の典型元素、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Pd、Pt、Sr、Ti、V、Zn等の遷移金属元素を示す。)

【0018】また、本発明のさらに他の有機発光素子は、陽極および陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が、下記一般式〔3〕で示されるチアジアゾールあるいは種々のジアゾール環が縮環したベンゾビスアゾメチン錯体を少なくとも一種類含有することを特徴とする。

【0019】

【化6】



【0020】(式中、R<sub>4</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ニトリル基、置換シリル基、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルケニル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のアミノ基、置換あるいは無置換のアゾメチン基、置換あるいは無置換のカルボニル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のエーテル基、置換あるいは無置換の複素環基からなる群より選ばれた基である。Ar<sub>5</sub>およびAr<sub>6</sub>は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。Y<sub>5</sub>およびY<sub>6</sub>は、酸素原子、イオウ原子、置換あるいは無置換のアミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。M<sub>3</sub>は、Be、Ca、Mg、Sn等の典型元素、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Pd、Pt、Sr、Ti、V、Zn等の遷移金属元素を示す。)

無置換の複素環基からなる群より選ばれた基である。Ar<sub>5</sub>およびAr<sub>6</sub>は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。Y<sub>5</sub>およびY<sub>6</sub>は、酸素原子、イオウ原子、置換あるいは無置換のアミノ基からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。X<sub>3</sub>は、イオウ原子、スルホキッド、スルホン、酸素原子、セレン原子からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。M<sub>3</sub>は、Be、Ca、Mg、Sn等の典型元素、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Pd、Pt、Sr、Ti、V、Zn等の遷移金属元素を示す。)

【0021】本発明の有機発光素子においては、X<sub>1</sub>~X<sub>3</sub>はイオウ原子、スルホキッド、またはスルホンであることが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0023】まず、本発明で用いる上記一般式[1]~[3]で示される化合物であるチアジアゾールあるいは種々のジアゾール環が縮環したベンゾビスアゾメチン錯体について説明する。

【0024】一般式[1]~[3]における置換基R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>、Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>6</sub>、Y<sub>1</sub>~Y<sub>6</sub>の具体的な例を以下に示す。

【0025】置換のシリル基としては、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、ter-ブチルジメチルシリル基、ter-ブチルジフェニルシリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0026】置換あるいは未置換のアルキル基、アラキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、ter-ブチル基、オクチル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0027】置換あるいは無置換のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基(2-プロペニル基)、1-プロペニル基、iso-プロペニル基、2-ブテニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0028】置換あるいは未置換のアリール基としては、フェニル基、4-リチウムオキシフェニル基、4-カリウムオキシフェニル基、4-セシウムオキシフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、トリフェニルアミノ基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントリル基、ビレニル基、フェロセニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。置換または無置換のアミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メ

チルエチルアミノ基、ベンジルアミノ基、メチルベンジルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルトリルアミノ基、ジトリルアミノ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0029】置換あるいは無置換のアゾメチン基としては、メチルイミノ基、エチルイミノ基、フェニルイミノ基、(4-ジメチルアミノフェニル)イミノ基、(4-シアノフェニル)イミノ基、(4-フルオロフェニル)イミノ基、2-ピリジルイミノ基、9-アントラニルイミノ基、1-ピレニルイミノ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0030】置換または無置換のカルボニル基としては、アセチル基、プロピオニル基、イソブチリル基、メタクリロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基、アントライル基、トルオイル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0031】置換あるいは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2-エチル-オクチルオキシ基、フェノキシ基、4-ブチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0032】置換あるいは無置換のエーテル基としては、メトキシメチル基、メトキシジメチルメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、フェノキシメチル基等があげられる。

【0033】置換あるいは未置換の複素環基としては、ピリジル基、ビピリジル基、メチルピリジル基、チエニル基、ターチエニル基、プロピルチエニル基、フリル基、キノリル基、カルバゾリル基、N-エチルカルバゾリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0034】Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>6</sub>の置換あるいは未置換のアリール基、複素環着としては、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基、キノリル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0035】Y<sub>1</sub>~Y<sub>6</sub>の置換または無置換のアミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ベンジルアミノ基、メチルベンジルアミノ基、フェニルアミノ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

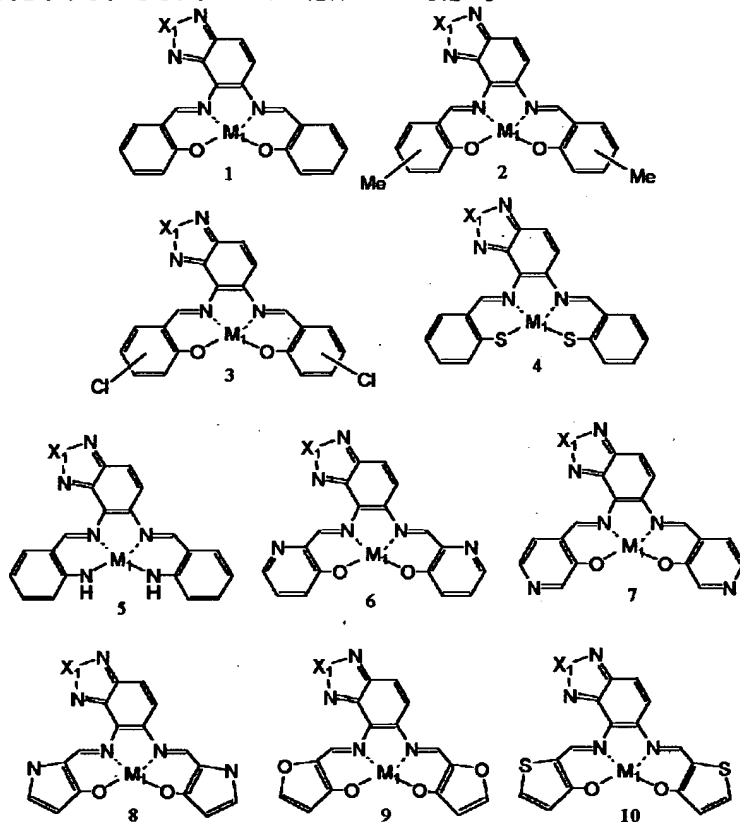
【0036】また、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>、Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>6</sub>、Y<sub>1</sub>~Y<sub>6</sub>が有しても良い置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、ter-ブチル基、オクチル基、ベンジル基、フェネチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2-エチル-オクチルオキシ基、フェノキシ基、4-ブチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3,5-ジメチルフェニル

基、トリフェニルアミノ基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ビレニル基等のアリール基、ピリジル基、ビピリジル基、メチルピリジル基、チエニル基、ターチエニル基、プロピルチエニル基、フリル基、キノリル基、カルバゾリル基、N-エチルカルバゾリル基等の複素環基が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。  
【0037】次に一般式[1]～[3]で示される化合物についてその代表例を挙げる。ただし、これらの化合\*

\*物に限定されるものではない。また、 $X_1 \sim X_3$ は、イオウ原子、スルホキシド、スルホン、酸素原子、セレン原子からなる群より選ばれた基であり、同じであっても異なってもよい。 $M_1 \sim M_3$ は、Be、Ca、Mg、Sn等の典型元素、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Pd、Pt、Sr、Ti、V、Zn等の遷移金属元素を示す。

【0038】

【化7】



【0039】

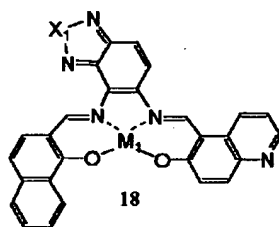
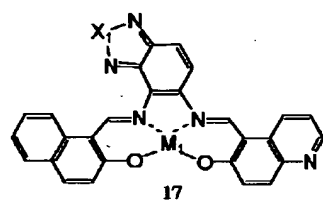
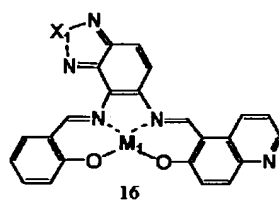
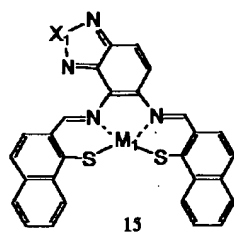
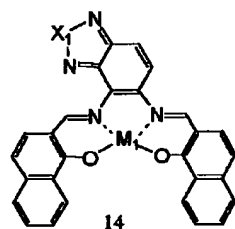
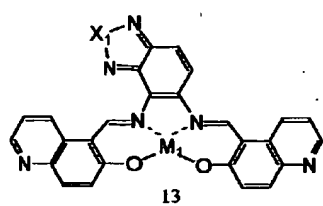
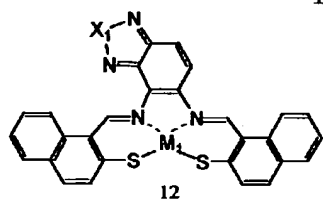
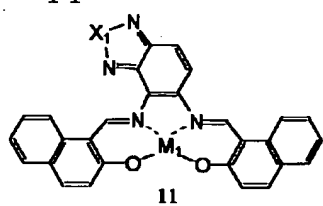
※ ※【化8】

(7)

特開2003-123981

11

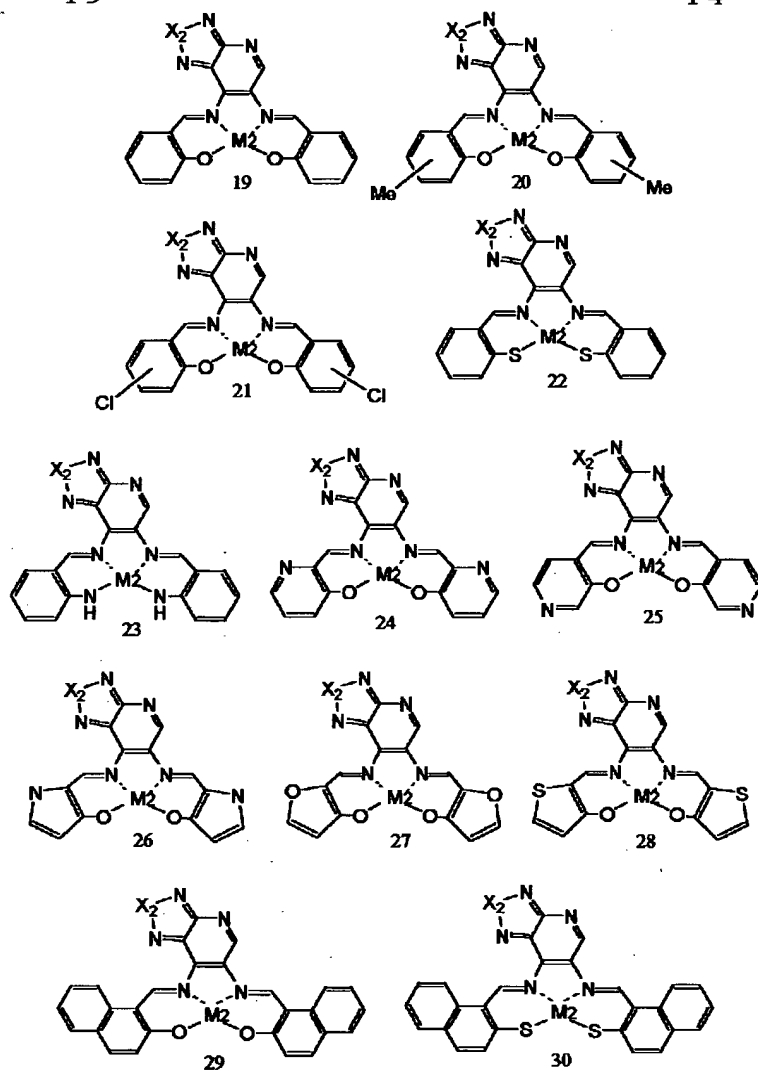
12



【0040】

\* \* 【化9】



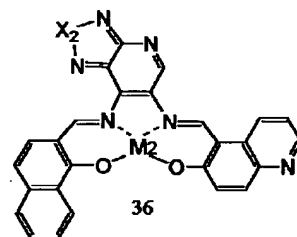
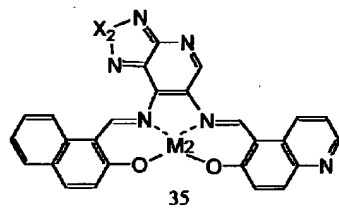
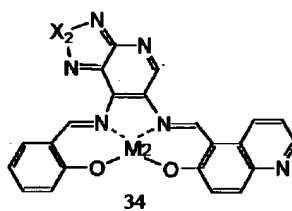
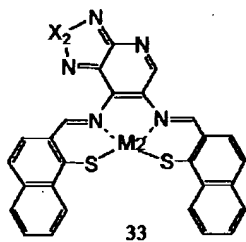
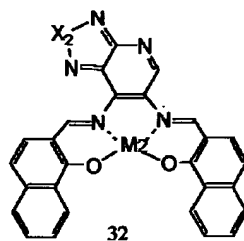
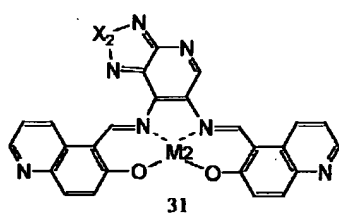


【0041】

\* \* 【化10】

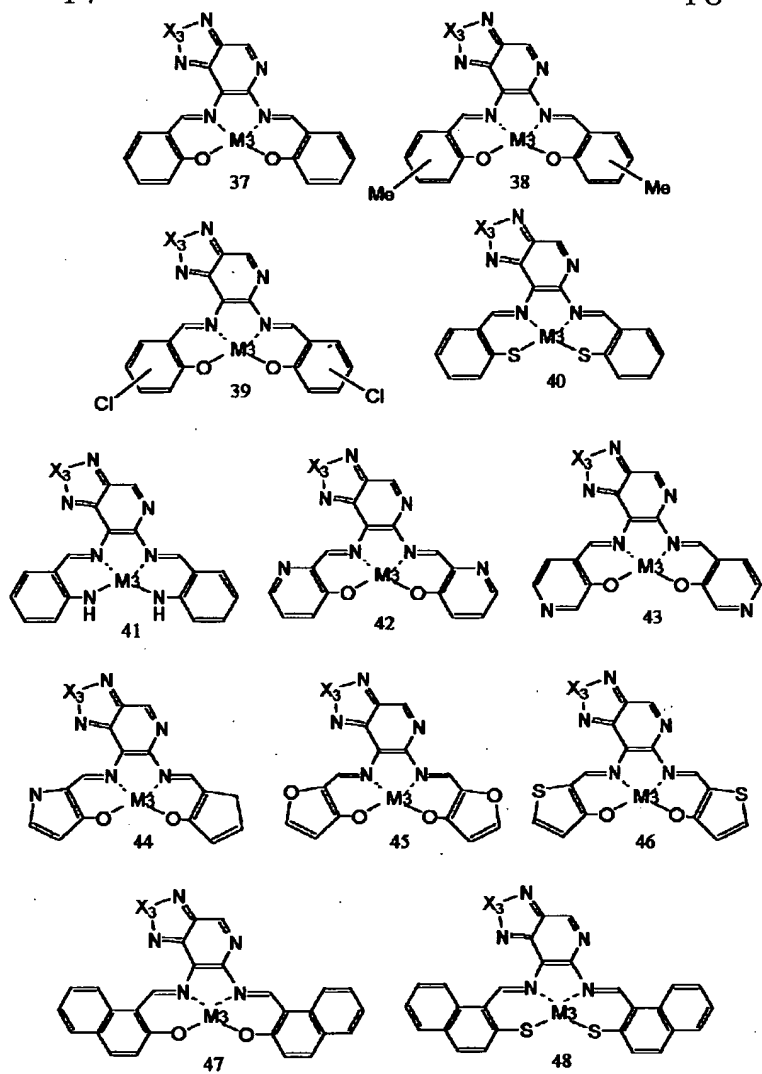
15

16



【0042】

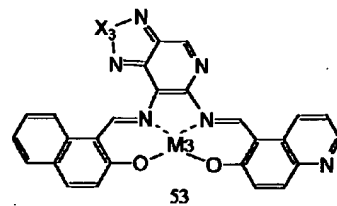
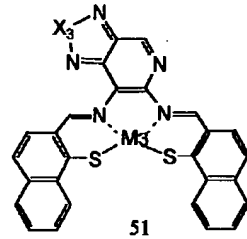
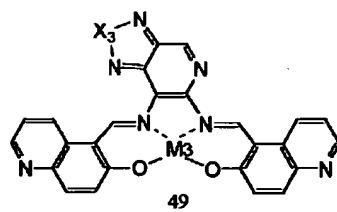
\* \* 【化11】



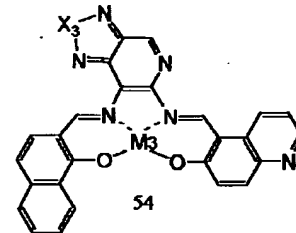
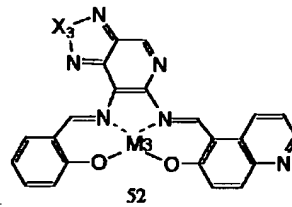
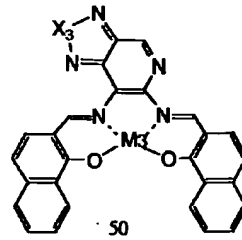
【0043】

\* \* 【化12】

19



20



【0044】次に、本発明の有機発光素子について図面に沿って説明する。

【0045】図1は本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図1は基板1上に陽極2、発光層3及び陰極4を順次設けた構成のものである。ここで使用する発光素子はそれ自体でホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を単一で有している場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有用である。

【0046】図2は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図2は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。この場合、発光物質はホール輸送性あるいは電子輸送性のいずれかあるいは両方の機能を有している材料をそれぞれの層に用い、発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。また、この場合、発光層はホール輸送層5あるいは電子輸送層6のいずれかから成る。

【0047】図3は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図3は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。これはキャリア輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物と適時組み合わせる用いられ極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるため、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層3に各キャリアあるいは励起子を有効に閉じこめて発光効率の\*

\* 向上を図ることも可能になる。

【0048】ただし、図1～3はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の化合物を用いた有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、ホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる2層から構成されるなど多様な層構成をとることができる。

【0049】本発明に用いられる一般式[1]～[3]で示される化合物は、従来の化合物に比べいずれも極めて発光性、電子注入性、電子輸送性の優れた化合物であり、図1～図3のいずれの形態をも使用することができる。

【0050】特に、本発明の一般式[1]～[3]で示される化合物を用いた有機層は、発光層として有用であり、電子輸送層としても有用である。

【0051】本発明の有機発光素子においては、一般式[1]～[3]で示される化合物のうち少なくとも一種類を真空蒸着法や溶液塗布法により陽極2及び陰極4の間に形成する。その有機層の厚みは10μmより薄く、好ましくは0.5μm以下、より好ましくは0.05～0.5μmの厚みに薄膜化することが好ましい。また、これまで知られている発光性化合物、発光層マトリックス化合物と一緒に使用することができる。

【0052】本発明においては、発光層、電子輸送層構成成分として前記一般式[1]～[3]で示される化合物を用いるものであるが、必要に応じてこれまで知られているホール輸送性化合物、発光性化合物、発光層マト

21

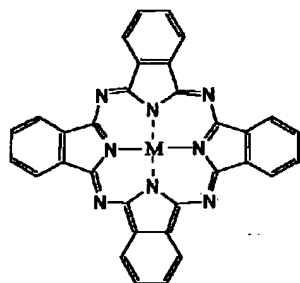
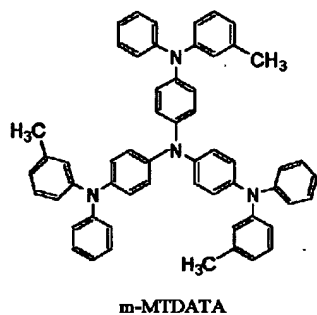
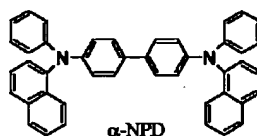
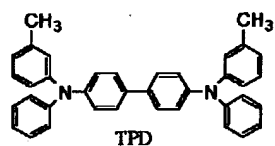
22

リックス化合物、電子輸送性化合物、電荷輸送性ポリマー材料、発光性ポリマー材料（例えば以下に示される化合物等）を一緒に使用することもできる。但し、もちろん\*  
ホール輸送性化合物

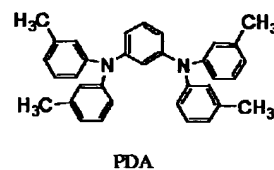
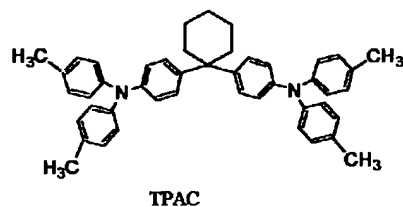
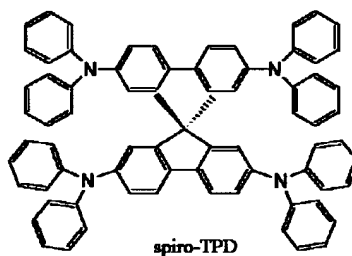
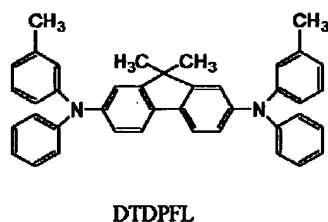
\*んこれらに限定されるものではない。

【0053】

【化13】

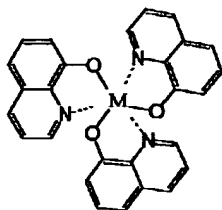


M: Cu, Mg, AlCl, TiO, SiCl<sub>2</sub>, Zn, Sn,  
MnCl, GaCl, etc

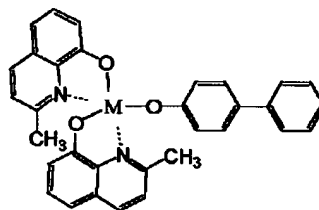


【0054】

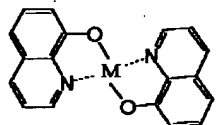
※ ※【化14】



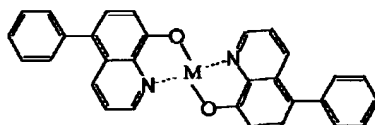
M: Al, Ga



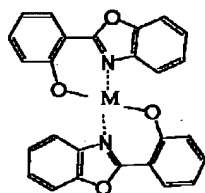
M: Al, Ga



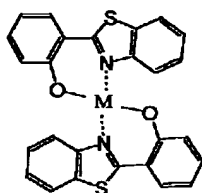
M: Zn, Mg, Be



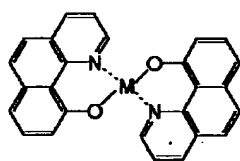
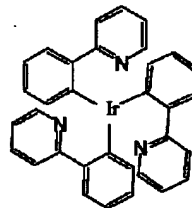
M: Zn, Mg, Be



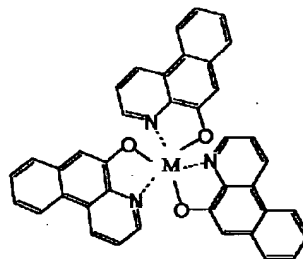
M: Zn, Mg, Be



M: Zn, Mg, Be



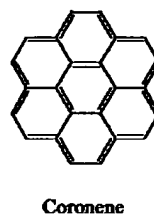
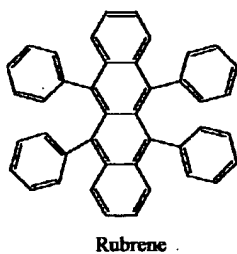
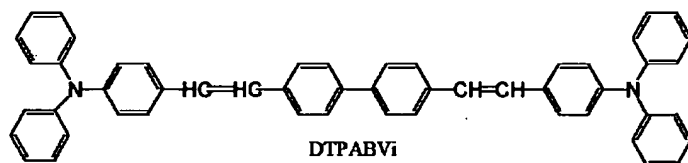
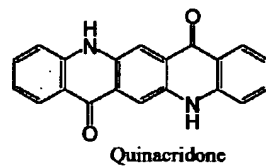
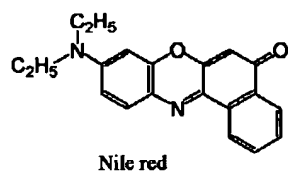
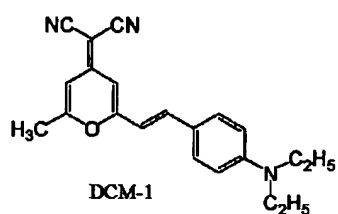
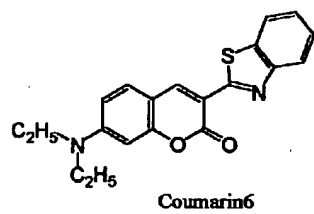
M: Zn, Mg, Be



M: Al, Ga

【0055】

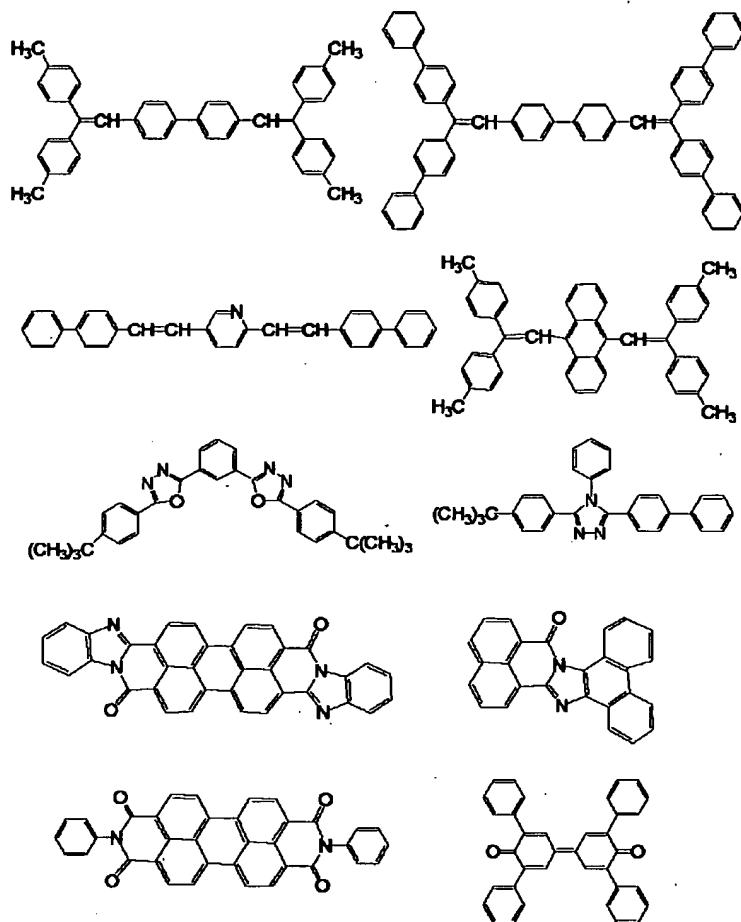
\* \* 【化15】



【0056】

\* \* 【化16】

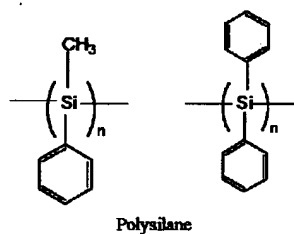
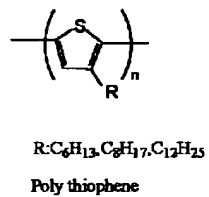
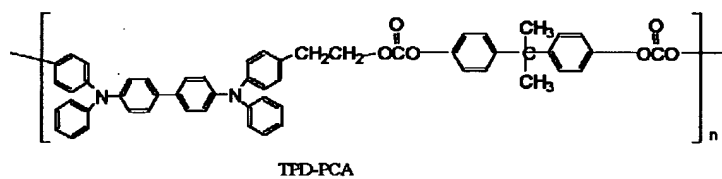
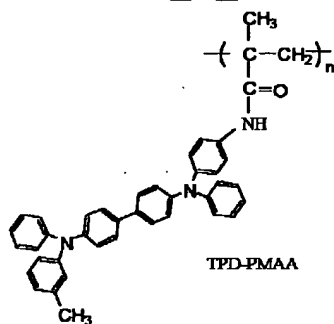
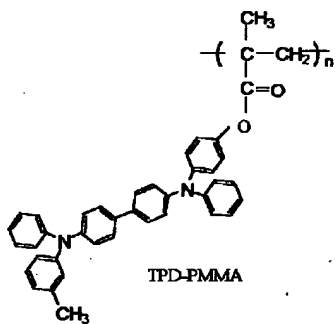
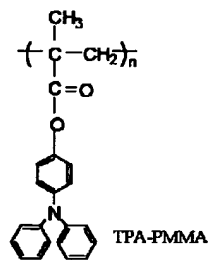
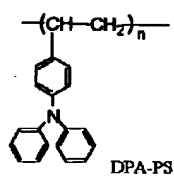
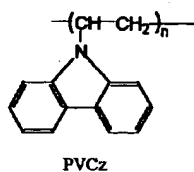
発光層マトリックス材料および電子輸送材料



【0057】

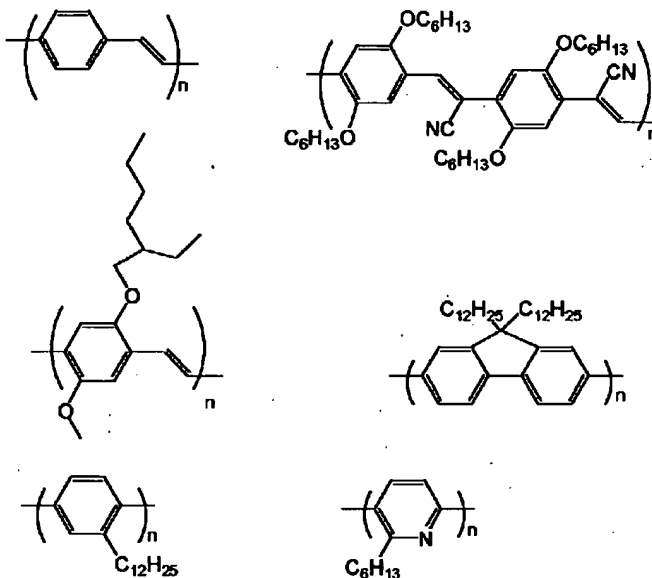
\* 30 \* 【化17】





【0058】

\* \* 【化18】



【0059】本発明の有機発光素子において、一般式〔1〕～〔3〕で示される化合物を含有する層およびその他の有機化合物を含む層は、一般には真空蒸着法あるいは、適当な溶媒に溶解させて塗布法により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

【0060】上記結着樹脂としては広範囲な結着性樹脂より選択でき、たとえばポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独または共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合してもよい。

【0061】陽極材料としては仕事関数になるべく大きなものがよく、例えば、金、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム等の金属単体あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化錫インジウム（ITO）、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は単独で用いてもよく、複数併用することもできる。

【0062】一方、陰極材料としては仕事関数の小さなものがよく、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいは複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム（ITO）等の\*

\*金属酸化物の利用も可能である。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

【0063】本発明で用いる基板としては、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が用いられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜などを用いて発色光をコントロールする事も可能である。

【0064】なお、作成した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリバラキシレン、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属などをカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。

【0065】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0066】〔実施例1〕図3に示す構造の素子を作成した。

【0067】基板1としてのガラス基板上に陽極2としての酸化錫インジウム（ITO）をスパッタ法にて120nmの膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール（IPA）で順次超音波洗浄し、IPAで煮沸洗浄、乾燥をした。さらに、UV/オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

【0068】正孔輸送材料として、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル (以下TPD) 濃度が0.5wt%となるように調整した溶液を、陽極2上に滴下し、最初に500RPMの回転で10秒、次に1000RPMの回転で1分間スピコートを行い膜形成した。この後10分間、80℃の真空オーブンで乾燥し、薄膜中の溶剤を完全に除去した。形成されたTPD膜 (ホール輸送層5) の厚みは50nmであった。

【0069】次に、ホール輸送層5の上に発光層3のホスト材料としてトリス (8-キノリノラト) アルミニウム (Alq3)、更にドーパントとして前記例示化合物No. 1 ( $X_1=S$ ,  $M_1=Zn$ ) を共蒸着して20nmの発光層3を設けた。製膜速度はホストが0.3nm/sec、ドーパントが0.1nm/secになるよう調整しながら共蒸着を行った。

【0070】更に、電子輸送層6としてAlq3を真空蒸着法にて40nmの膜厚に形成した。これら有機層の蒸着時の真空度は $4.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度は0.3nm/secの条件であった。

【0071】次に、アルミニウム-リチウム合金 (リチウム濃度1原子%) からなる蒸着材料を用いて、先ほどの有機層の上に、真空蒸着法により厚さ10nmの金属層膜を形成し、更に真空蒸着法により厚さ150nmのアルミニウム膜を設け、アルミニウム-リチウム合金膜 (陰極4) を形成した。蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、成膜速度は1.0~1.2nm/secの条件で成膜した。

【0072】得られた有機EL素子は、水分の吸着によって素子劣化が起こらないように、乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。

【0073】得られた素子の発光スペクトルは650nmにピークを持つ赤色で、輝度は9Vで240cd/m<sup>2</sup>、12Vで380cd/m<sup>2</sup>であった。

【0074】さらに、窒素雰囲気下で電流密度を250mA/cm<sup>2</sup>に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度180cd/m<sup>2</sup>から100時間後160cd/m<sup>2</sup>と輝度劣化は小さかった。

【0075】【実施例2】例示化合物No. 1 ( $X_1=S$ ,  $M_1=Zn$ ) に代えて、例示化合物No. 1 ( $X_1=S$ ,  $M_1=Pt$ ) を用いて実施例1と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

【0076】得られた素子の発光スペクトルは、660nmにピークを持つ赤色で、輝度は9Vで220cd/m<sup>2</sup>、12Vで輝度365cd/m<sup>2</sup>であった。

【0077】さらに、窒素雰囲気下で電流密度を250mA/cm<sup>2</sup>に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度165cd/m<sup>2</sup>から100時間後140cd/m<sup>2</sup>と輝度劣化は小さかった。

【0078】【実施例3】例示化合物No. 1 ( $X_1=S$ ,  $M_1=Zn$ ) に代えて、例示化合物No. 1 ( $X_1=SO_2$ ,  $M_1=Zn$ ) を用いて実施例1と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

【0079】得られた素子の発光スペクトルは、675nmにピークを持つ赤色で、輝度は9Vで200cd/m<sup>2</sup>、12Vで輝度320cd/m<sup>2</sup>であった。

【0080】さらに、窒素雰囲気下で電流密度を250mA/cm<sup>2</sup>に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度130cd/m<sup>2</sup>から100時間後110cd/m<sup>2</sup>と輝度劣化は小さかった。

【0081】【実施例4】例示化合物No. 1 ( $X_1=S$ ,  $M_1=Zn$ ) に代えて、例示化合物No. 11 ( $X_1=S$ ,  $M_1=Zn$ ) を用いて実施例1と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

【0082】得られた素子の発光スペクトルは、680nmにピークを持つ赤色で、輝度は9Vで170cd/m<sup>2</sup>、12Vで輝度280cd/m<sup>2</sup>であった。

【0083】さらに、窒素雰囲気下で電流密度を250mA/cm<sup>2</sup>に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度100cd/m<sup>2</sup>から100時間後85cd/m<sup>2</sup>と輝度劣化は小さかった。

【0084】【実施例5】例示化合物No. 1 ( $X_1=S$ ,  $M_1=Zn$ ) に代えて、例示化合物No. 14 ( $X_1=S$ ,  $M_1=Zn$ ) を用いて実施例1と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

【0085】得られた素子の発光スペクトルは、685nmにピークを持つ赤色で、輝度は9Vで160cd/m<sup>2</sup>、12Vで輝度265cd/m<sup>2</sup>であった。

【0086】さらに、窒素雰囲気下で電流密度を250mA/cm<sup>2</sup>に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度85cd/m<sup>2</sup>から100時間後70cd/m<sup>2</sup>と輝度劣化は小さかった。

【0087】【実施例6】例示化合物No. 1 ( $X_1=S$ ,  $M_1=Zn$ ) に代えて、例示化合物No. 19 ( $X_2=S$ ,  $M_2=Zn$ ) を用いて実施例1と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

【0088】得られた素子の発光スペクトルは、665nmにピークを持つ赤色で、輝度は9Vで240cd/m<sup>2</sup>、12Vで輝度370cd/m<sup>2</sup>であった。

【0089】さらに、窒素雰囲気下で電流密度を250mA/cm<sup>2</sup>に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度170cd/m<sup>2</sup>から100時間後150cd/m<sup>2</sup>と輝度劣化は小さかった。

【0090】【実施例7】例示化合物No. 1 ( $X_1=S$ ,  $M_1=Zn$ ) に代えて、例示化合物No. 37 ( $X_3=S$ ,  $M_3=Zn$ ) を用いて実施例1と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。

【0091】得られた素子の発光スペクトルは、663nmにピークを持つ赤色で、輝度は9Vで245cd/m<sup>2</sup>

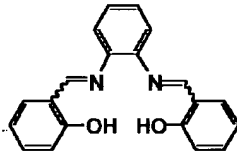
m<sup>2</sup>、12Vで輝度370cd/m<sup>2</sup>であった。

【0092】さらに、窒素雰囲気下で電流密度を250mA/cm<sup>2</sup>に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度180cd/m<sup>2</sup>から100時間後155cd/m<sup>2</sup>と輝度劣化は小さかった。

【0093】【比較例1】例示化合物No. 1 (X<sub>1</sub>=S, M<sub>1</sub>=Zn) に代えて、下記構造式の比較化合物を用いて実施例1と同様に素子を作成し、同様な評価を行ったところ、ホスト材の発光に由来する発光スペクトルのみが得られた。

【0094】

【化19】



【0095】

【発明の効果】本発明の一般式[1]～[3]で示される化合物を用いた有機発光素子は、実施例および比較例から示される通り、低い印加電圧で赤色の発光色相を呈

し、耐久性にも優れている。

【0096】特に、本発明の一般式[1]で示される化合物を用いた有機層は、発光層として有用であり、また、電子輸送層としても有用である。

【0097】さらに、素子の作成も真空蒸着あるいはキャスティング法等を用いて作成可能であり、比較的安価で大面積の素子を容易に作成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

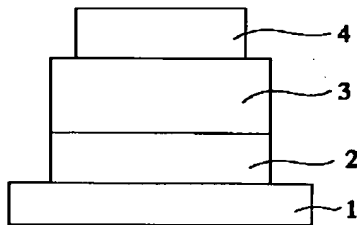
【図2】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図3】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

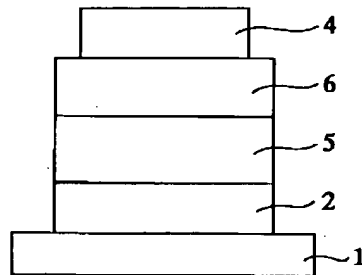
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層

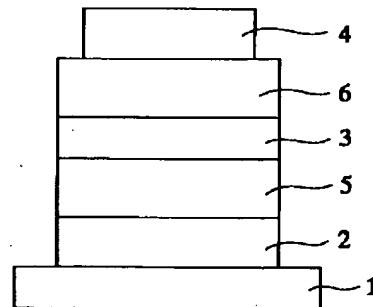
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 田邊 浩  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 DB03